

Bírálat
Galbács Gábor „LÉZER ÉS PLAZMA ALAPÚ ANALITIKAI
ATOMSPEKTROMETRIAI MÓDSZEREK FEJLESZTÉSE” című MTA
doktori értekezéséről

Galbács Gábor értekezése 169 számozott oldal terjedelmű, 103 ábrát és 420 irodalmi hivatkozást tartalmaz. A dolgozat 10 fő fejezetre tagozódik.

Az 1. BEVEZETÉSben a Jelölt a lézer fényforrásoknak az utóbbi évtizedekben a műszaki és spektrometria területén jelentkező egyre nagyobb szerepét mutatja be. A lézer fényforrások az eddigi spektrometriás elemzések teljesítőképességét a különösen előnyös optikai, spektrális és energetikai tulajdonságaival növelte meg. A Bevezetés további részében a disszertáció programját és azokat a kutatóhelyeket nevezte meg, amelyekkel együttműködve születtek meg a disszertációban összefoglalt eredmények.

A 2. LÉZER INDUKÁLT PLAZMA SPEKTROMETRIA című fejezetben részletes leírását adja a LIB plazma sugárforrás kialakulásának, fizikai, kémiai, spektroszkópiai tulajdonságainak. A Jelölt szisztematikus vizsgálatokat végzett az egy és a többimpulzusos lézer indukált plazma analitikai spektrometriás teljesítőképességének összehasonlítására. Vizsgálta, értelmezte és modellezte a fellépő zavaró hatások mechanizmusát, majd gyakorlati mintákon sikeresen optimalizálta a többimpulzusos LIBS módszert, mint potenciális rutin atomspektroszkópiás módszert.

A 3. DIÓDALÉZERES ANALITIKAI ATOMSPEKTROMETRIA fejezetben a Jelölt bemutatja a diódalézereknek a műszeres analitikában jelentkező egyre kiterjedtebb alkalmazási lehetőségeit. Az alkalmazási lehetőségek fejlesztéséhez maga is alkotó módon járult hozzá. Műszeregységeket tervezett és fejlesztett ki diódalézeres atomabszorpciós és atomfluoreszcenciás spektrometriás módszer kialakítására, amelyeket sikeresen alkalmazott gyakorlati analitikai feladatok megoldására.

A 4. ANALITIKAI SPEKTROMETRIAI ADATKIÉRTÉKELÉSI MÓDSZEREK fejezet első részében az analitikai spektroszkópiában használt kalibrációs módszerek irodalmi áttekintését adja. Ezek után mutatja be a saját kalibrációs módszereit, azok teljesítőképességének gondos tesztelésével. Ugyanebben a fejezetben tárgyalja azokat a jelnormalizációs eljárásait is, amelyeket az ugyancsak általa kidolgozott LIBS módszerhez használta fel gyakorlati minták elemzése (forrasztó fém, papír és nyomatminták diszkriminációja) során.

Az 5. KVANTITATÍV INDUKTÍV CSATOLÁSÚ PLAZMA SPEKTROMETRIÁS MÓDSZEREK fejezetben a Jelölt nagyszámú környezeti és ipari minta, biológiai anyag, fémkomplex, katalizátor valamint nanorészecskék ICP-AES és ICP-MS módszerrel kidolgozott elemzését mutatja be.

A 6. ÖSSZEFOGLALÁS 6 oldal terjedelmű, amely tézisszerűen tartalmazza a dolgozatban részletezett új eredményeket. Ezt követi a 7. AZ ÉRTEKEZLET ALAPJÁUL SZOLGÁLÓ SAJÁT KÖZLEMÉNYEK LISTÁJA, (33 szakfolyóiratokban megjelent cikk és 30 konferencia-közlemény) majd a 8. FELHASZNÁLT IRODALOM, a 9. KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS, és végül a dolgozat olvasását megkönnyítő 10. AZ ÉRTEKEZÉSBEN ELŐFORDULÓ BETŰSZVAK LISTÁJA ÉS JELENTÉSE című fejezet.

Galbács Gábor értekezése a atomspektroszkópiai kutatások azon nagy vonulatához kapcsolódik, mely tématerületet a magyar színeképelemzők sugárforrás-kutatás címszóval foglalják össze. A 20. század folyamán az optikai emissziós spektrometriában nagyszámú sugárforrás bevezetésére, optimális paramétereinek megállapítására és gyakorlati alkalmazására került sor. A dolgozat így egyrészt kapcsolódik a magyar színeképelemzés nagy hagyományához, másrészt viszont e munkában a ma nemzetközi viszonylatban is legmodernebbnek számító lézerspektroszkópia alkotó továbbfejlesztése történt meg. Galbács Gábor úttörő munkássága révén, Magyarországon új, nagy teljesítményű atomemissziós módszerek kerültek meghonosításra, amelyeket az értekezésben bemutatott eredmények alapján a jövőben jó eséllyel lehet alkalmazni további nagyszámú gyakorlati mintatípus rutinszerű analizisében. A dolgozat négy fő területre tagolódik; a LIBS kutatásokra, a diódalézeres atomabszorpció és atomfluoreszcens módszerek kidolgozására, az analitikai spektrometria kiértékelő módszereinek fejlesztésére és plazmaspektrometriás módszerek gyakorlati alkalmazásainak bemutatására. A munka legfontosabb új eredményei az alábbiak szerint foglalhatók össze.

Több, speciális szilárdtest-lézer és száloptikás spektrométer alkalmazásával épített lézer indukált plazma spektrometriás (LIBS) kísérleti rendszer segítségével az irodalomban elsők között mutatta ki, hogy a több, kolineáris lézerimpulzus és integráló detektálás alkalmazásával az analitikai teljesítményben jelentős javulás áll be az egy- és két impulzusos LIBS-hez képest. Az impulzusok számával növekszik a kalibráló görbék lineáris tartománya, javul az ismételhetőség, és a kimutatási határ is egy nagyságrenddel jobb lesz.

Kimutatta, hogy a nanoszekundum követési idejű impulzusok esetén az egymás utáni ablációs és plazmafolyamatok között szoros kölcsönhatás áll fenn, amelyet nagy időfelbontású kamerafelvételekkel is igazolt. Kimérte az első impulzus és a követő impulzusok közötti eltéréseket a plazmatérfogat, a plazmahőmérséklet valamint a kis (7 eV alatti) és nagy gerjesztési energiájú atomvonalak tekintetében. A folyamatos háttér-emisszió rövid élettartamú lévén az impulzusszám növelésével nem csökkenti a nettó analitikai jelet. A nettó vonalintenzitás növekedése 6-7 impulzusszám körül áll meg.

A szakirodalomban elsőként mutatott rá, hogy az oxigént és nitrogént tartalmazó gáz atmoszférában (így a levegőben is) a lézer impulzusok hatására keletkező ózon és nitrogén-oxidok spektrális zavaró hatást okoznak. E gázok képződési folyamatait számításokkal modellezte, amelyek jó egyezést mutattak az általa elvégzett kísérleti eredményekkel.

Egy új számítógép vezérelt meghajtó egységet fejlesztett ki diódalézer fényforrások meghajtására és hangolására, atomabszorpció és atomfluoreszcenciás spektrometriás célokra. Ezzel a rendszerrel lítium és rubídium abszorpció és fluoreszcenciás meghatározása során az irodalomban eddig leírt legjobb kimutatási határt érte el.

Egy új, lineáris korrelációs együttható használatán alapuló kalibrációs (LCM) eljárást fejlesztett ki, amely előnyösen alkalmazható többkomponensű szilárd minták spektroszkópiai úton történő meghatározására. Ezt az új kalibrációs módszert továbbfejlesztve egy általánosított lineáris korrelációs kalibrációs (GLCM) módszert dolgozott ki, amely most már oldatmintákra és koncentrációarány-korlátok nélkül nyomanalitikai célokra is alkalmazható. A kifejlesztett kalibrációs módszerek teljesítőképességét természetes minták elemzésén keresztül igazolta. A megbízható rutin elemzés lehetőségeit nagyban elősegítik ezek a Jelölt által kidolgozott kalibrációs és adatnormalizáló eljárások, amelyek a kísérleti körülmények esetlegességeiből származó bizonytalanságokat kiküszöbölik, és jelentősen megnövelik az atomspektroszkópiás módszerek precizitását, ismételhetőségét, reprodukálhatóságát.

Az előzőeken túl számos induktív csatolású plazma spektrometriás (ICP-AES, ICP-MS) módszert dolgozott ki gyakorlati minták elemzésére. Ez az egyébként szerteágazó

alkalmazott atomspektroszkópai terület viszonylag lazán kapcsolódik a disszertáció előző fejezeteinek gondolatmenetéhez. Vélhetően e módszerek fejlesztése során is felhasználta a dolgozat korábbi fejezeteiben rögzített sokirányú plazma-spektroszkópai és adatkiértékelési tapasztalatait.

Az új sugárforrások fejlesztését, optimalását, de a módszerek gyakorlati alkalmazását is nagy körütekintéssel végezte. A dolgozat minden lényeges kísérleti körülményre kiterjedő szisztematikus munkát tükröz. Az egész dolgozatra jellemző az eredeti gondolatokban gazdag, önálló alkotó szellem. Ugyanakkor a munka nemzetközi és hazai tudományos iskolákkal fennálló igen aktív kapcsolatáról tanúskodik. Különösen a disszertáció negyedik részében bemutatott fejlesztések jelzik a Jelölt igen széleskörű kooperációs tevékenységét.

A disszertáció teljes mértékben megfelel az MTA doktori értekezésekkel szemben támasztott tartalmi és formai követelményeknek. A munka nyelve magyaros, gördülékeny, élvezetes olvasmány. A 169 oldalon összesen 3-4 betűhibát sikerült észrevennem.

A dolgozatban foglaltakkal kapcsolatban az alábbi kérdéseket és megjegyzéseket teszem:

4. oldal: MALDI esetén kimaradt a L betű értelmezése a rövidítés magyarázatából

Alulról 5. sor: „...keltett plazmák keltése ...” szóismétlés.

Mit jelent a „kritikus sűrűség” az ablált anyagfelhő sűrűségével kapcsolatban?

6. oldal: Mit jelenthet „a szabad elektronok fényelnyelése” kifejezés? Valószínűleg, itt nem az elektronok, hanem a plazmában levő atomok, ionok fényelnyelésére gondolt.

„Amennyibe az ablációt gázatmoszférában hozzuk létre...” szinte mindig ez a helyzet áll fenn. Vélhetőleg a vákuumban létrehozott plazmához viszonyítja a kialakuló körülményeket.

Véleményem és kísérleti tapasztalataim szerint a plazmában kialakuló gőzökből nem keletkeznek kondenzációs cseppek. E gőzöknek a gázatmoszférában bekövetkező nukleációja nanométer méretű kristályokat eredményez, amely a lézerablációs mintabevitel fő anyagát szolgáltatja.

Mit jelent a „magas fluenciák esetén ” kifejezés? (alulról a 10. sorban)

7. oldal: a LISB hibásan a LIBS-nek megfelelő rövidítés. (alulról a 9. sorban)

9. oldal: Az értekezésben rendszerint helyesen adja meg a koncentrációt $\mu\text{g/mL}$, $\mu\text{g/L}$ mértékegységekben, de számos helyen előbbiek helyett szabálytalanul ppm-et, ppb-t ír.

10. oldal: Egy szilárd testnek nem csak felületi inhomogenitása van, hanem kristályszerkezeti vagy összetételbeli inhomogenitás az anyag mélysége mentén is fennállhat. Ezeket a többimpulzusos LIBS módszer kiértékelésénél figyelembe tudta-e venni?

„Magas” plazmahőmérséklet → helyesen: nagy plazmahőmérséklet

13. oldal: Mit jelent a „passzív Q-kapcsolós” lézer fényforrás?

14. oldal: A „szilika” optikai szál bizonyára kvarc optikai szálát jelent.

A 4. és 6. ábrán bemutatott több lézer impulzusból álló struktúránál az impulzusok időközzei miért különböznek? Mi lenne, ha az impulzusok azonos időközönként esnének?

17. oldal: Az ablációs események „interakciója” szakzsargon helyett a kölcsönhatás lenne a helyes szóhasználat. A „normalizált” szó helyett magyarul bevált a „normált” szó. Utóbbit szövegben nem alkalmazza, de helyesen használja az ábrák tengelyének feliratozásánál.

18. oldal: Tudományos publikációknál alkalmazott formai rendhez képest szokatlan módon a táblázatok az értekezésben minden esetben ábraként szerepelteti és a táblázatszövegeket is az ábrák mintájára a táblázatok alatt szerepelteti.

19-21 oldal: Az ismételhetőség vizsgálata nagyon szellemes, jól megtervezett munka.

36. oldal: Viszonylag tömören mutatta be az ózonképződés körülményeit, detektálását. Ezzel kapcsolatosak a kérdéseim. Hogyan számolta ki az ózonképződés sebességét? Hogyan mérte a levegőplazma ózonkoncentrációját? Miért és hogyan függ az ózonképződés a plazma képzéséhez felhasznált fémtől?

37. oldal: A 30. ábra jobb oldali diagramján a görbék feliratozása hibás. Az ózont és a nitrogén-dioxidot ugyanazon a görbén jelölte. A 3. görbét – feltehetően a nitrogén-dioxidét – nem feliratozta.

40. oldal: „Ezen” spektrumvonalak helyesen „e” spektrumvonalak. A magyar nyelvben általános szabály, hogy az „ezen” mutató névmást akkor használjuk, ha az utána következő szó magánhangzóval kezdődik. Az értekezésben több helyen használja az „ezen” szót mássalhangzóval kezdődő szavak előtt is.

Az oldal alján szereplő táblázatot nem számozta be és nem látta el táblázatszöveggel.

42. oldal: Bár az „erős” atomvonalak” jelzőt idézőjelek közé teszi, de a kifejezés így is laborzsargonnak számít. A kifejezés a kis gerjesztési energiájú vonalakat jelenti.

44. oldal: A 38. ábrán a sötét háttér miatt nehezen olvasható a cm-beosztás.

45. oldal: A cseppkő LIBS vizsgálata valóban lehetővé teszi az „in-situ”, mintavétel nélküli terepi vizsgálatot is. Megjegyzendő azonban, hogy ha a barlangban a cseppkővet roncsolás-mentesen vizsgáljuk, más információhoz jutunk, mint a dolgozatban szereplő keresztmetszet szerint felvágott cseppkő minták esetében.

54. oldal: 10. sorban „...két elektródára kapcsolt...”. Helyes elnevezés elektród, nem pedig elektróda.

57. oldal: Középen „...12V egyenáramról működő...” helyett „egyenáramról”.

63. oldal: Hogyan ellenőrizte a lítium vonalprofiljának szélességét a lézergerjesztés során? Hogyan értelmezhető, hogy a lézer emissziójának sáv szélessége kisebb, mint az atomi vonal szélessége?
64. oldal: Az 54. ábrán bemutatott optimálási vizsgálatok leírásában nem szerepel, hogy az adott paraméter változtatása közben milyen értékű volt a másik két paraméter.
67. oldal: Az 57. ábrán szereplő standard addíciós kiértékelő görbén miért tömegegységben (μg -ban) adta meg az oldatos elemzésnél az addicionált lítium oldatok adatait?
68. oldal: A lock-in erősítő lényege, hogy az összes műszerzajt azzal küszöböli ki, hogy a hasznos jelet nulla frekvenciára konvertálja. Nem világos, hogy a dolgozatban szereplő rendszer ugyancsak nulla frekvenciára transzponálja-e a hasznos jelet.
72. oldal: Sajtóhiba: jelelak, jelalak helyett.
- A 61. ábrán a diagram vízszintes tengelye nincs feliratozva.
73. oldal: Az atomabszorpciós spektrometria koncentrikus porlasztóinak a hatásfoka nagyobb, mint 1 – 2 %. Általában 5 – 10 %-os hatásfok a jellemző érték. Az ICP-AES porlasztók esetére valóban igaz az 1 – 2 %.
78. oldal: Alulról a 3. sorban az „analit” szó magyarul: a vizsgálandó komponens.
92. oldal: A 71. ábraként jelölt két táblázat sorszáma hibás. Sorrendben ezek a 73. ábrának (táblázatoknak) felelnek meg.
94. oldal: A 74. ábra egy táblázatot és 2 diagramot tartalmaz. Mint azt már korábban is jeleztem, nem szerencsés egy táblázatot ábrának jelölni. Nem szerencsés tovább ilyen vegyes tartalmú három információt egy ábra alá vonni.
Helyes-e az ábrán szereplő korrelációs együtttható – koncentráció arány görbéket kalibráló görbéknek nevezni? A kalibráló görbék általában válaszjel – koncentráció függvényt jelentenek.
98. oldal: 6. sor „...a regressziós egyenest meredekségét ...” mondatrészben az „egyenes” helyesen alanyesetben van.
99. oldal: A „...kilökődött anyag 50% részecskék formájában van jelen.” Mondatrész az „50%-a” kiegészítéssel értelmes. E szövegrészben a „részecske” szó használata félreérthető lehet, mert a kémiai szakszövegekben a molekulákat, atomokat, ionokat is szokás részecskének nevezni.
- A „csúcs alatti terület” kifejezés, bár teljesen elterjedt a szakmában, főleg a kromatográfiában, mégis szakzsargonnak számít, és szakmailag helytelen. A csúcs egy konvex görbének a maximum-pontja. A helyes elnevezés „görbe alatti terület”.
100. oldal: A 78. ábraként jelölt táblázatban szereplő $T_{\text{nettó}}$ jelölés magyarázata nem szerepel a vonatkozó szövegben.
108. oldal: A 86. ábrán nincsenek elnevezve a függőleges tengelyek.

109. oldal: A lap alján: „...7 kiértékelési eljárást dolgoztam ki.” De csak 3 eljárást sorolt fel.

110. oldal: Hiányzik a 88. és 89. ábra függőleges tengelyének szöveges feliratozása.

114. oldal: A 90. ábrán a függőleges tengelyek feliratozása hiányzik. Helytelen az „Összes fémtartalom” elnevezés, mert nem teljes feltárás történt, hanem csak savas kioldás. Később idézőjelesen („teljes”) jelzi is ezt a tényleges teljes feltárástól való eltérést. Nem szerencsés a diagramon a rezet és a krómot majdnem ugyanolyan kék színnel jelölni.

115. oldal: A 90. ábrán az oszlopdiagramok színmagyarázatánál a cink és a nikkel közel azonos színnel történő jelölése ugyancsak zavaró.

A szövegből nem derül ki pontosan, hogy a TK1....TK23 jelzetű minták milyen tendenciaszerűen változó helyről származnak. Csak az adatokat értékelő szövegrészben szerepel, hogy „...az üledékben felülről lefelé haladva...”.

116. oldal: A 92. ábra szövegében helytelen a vonzat használata: „...viszonya a szennyezettségi határértékkel..”. Helyesen „határértékhez”.

118. oldal: A 95. ábrával jelölt táblázatban a fémionok (Rb, Sr, Mo, Cs, Ba) koncentrációját nincs értelme 3 értékes jegynél nagyobb pontossággal megadni a műszeres módszerek néhány százalékos precizitása miatt. Ugyanez vonatkozik a 98. ábrán a mangán koncentrációjának megadására.

126. oldal közepén az „elő rendszerek” helyesen „élő rendszerek”.

129. oldal közepén a HDPE mintatartó minek a rövidítése? A rövidítések listájában ez nem szerepel.

131. oldal: Minek a rövidítése az XPS módszer, és nem világos a szöveg alapján, hogy az XPS és ICP-AES módszerrel kapott P/Ti koncentrációk miért térnek el a 102. ábrán bemutatott mértékben.

A felvetődő észrevételek, kifogások a dolgozat megítélését érdemben nem befolyásolják. Megismétlem, hogy a bemutatott munka, jelentős hozzájárulás az atomspektrometria, ezen belül a lézerspektrometria nemzetközi és hazai fejlődéséhez. Ezek alapján feltétlenül javasolom a Jelölt doktori címre vonatkozó kérelmének elfogadását, a disszertáció nyilvános vitára bocsátását és sikeres védelem esetén az MTA doktori cím odaítélését.

Debrecen, 2013. 07. 26.

Dr. Posta József
egyetemi tanár
az MTA doktora